

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-068002

(43)Date of publication of application : 03.03.1992

(51)Int.Cl.

C08F 20/28
C08F299/00

(21)Application number : 02-179504

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 09.07.1990

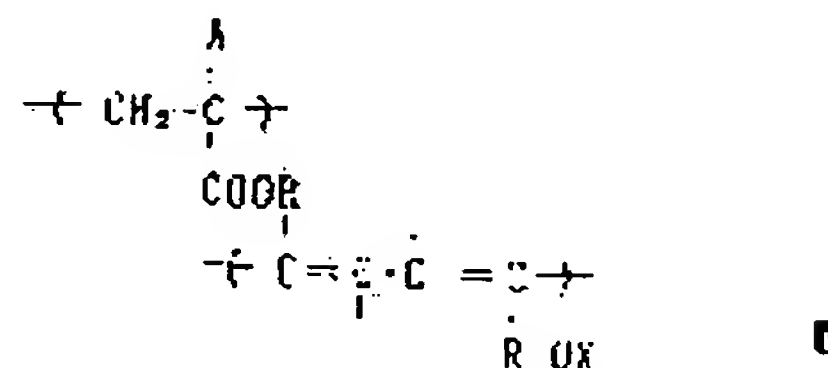
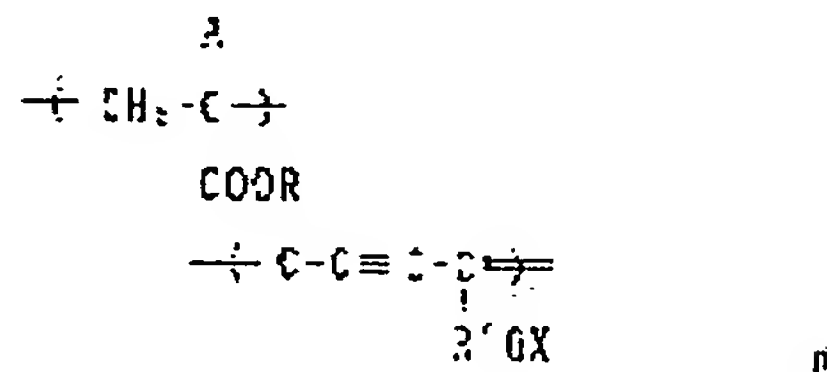
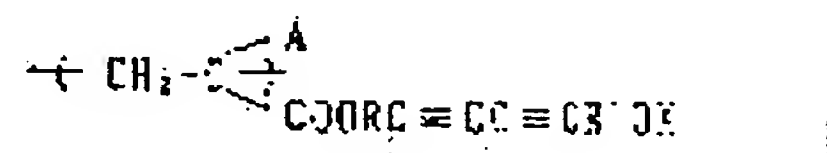
(72)Inventor : KATO JINICHIRO
NAKAMURA KATSUYUKI

(54) DIACETYLENE POLYMER AND ITS CROSSLINKED PRODUCT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a diacetylene polymer which is excellent in crosslinking reactivity, can give a high-toughness crosslinked product, and comprises specified repeating units.

CONSTITUTION: A diacetylene polymer comprising repeating units of formula I (wherein A is hydrogen or methyl; X is hydrogen or 1-6 C monovalent hydrocarbyl; and R and R' are each 1-6 C bivalent hydrocarbyl). By reacting the diacetylene group of the polymer, a crosslinked product comprising structural units of formulas II and/or III (wherein A, X, R and R' are as defined above) can be formed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-68002

⑮ Int. Cl.⁵

C 08 F 20/28
299/00

識別記号

MML
MRN

庁内整理番号

7242-4 J
6917-4 J

⑬ 公開 平成4年(1992)3月3日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全10頁)

⑭ 発明の名称 ジアセチレン含有ポリマーとその架橋体

⑯ 特 願 平2-179504

⑰ 出 願 平2(1990)7月9日

⑱ 発 明 者 加 藤 仁 一 郎 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内
⑲ 発 明 者 中 村 克 之 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内
⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
㉑ 代 理 人 弁理士 渡辺 一雄

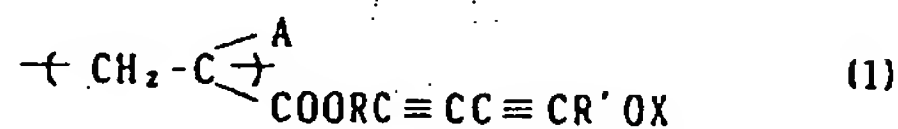
明 細 書

1. 発明の名称

ジアセチレン含有ポリマーとその架橋体

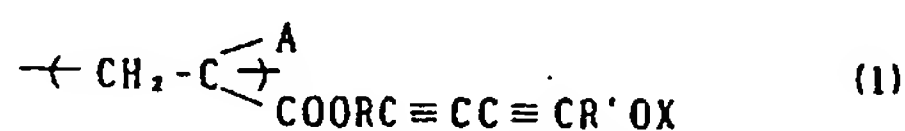
2. 特許請求の範囲

1. 下記構造式(1)で表わされる繰返し単位からなるジアセチレン含有ポリマー。



(ただし、Aは、水素又は、メチル基を示し、Xは、水素又は炭素数が1～6までの1価の炭化水素基を示し、R、R'は炭素数が1～6までの2価の炭化水素基を示す。)

2. 下記構造式(1)で表わされる繰返し単位と下記構造式(2)で表わされる繰返し単位とからなり、且つそのモル比(2)/(1)が50/50以下であるジアセチレン含有ポリマー。



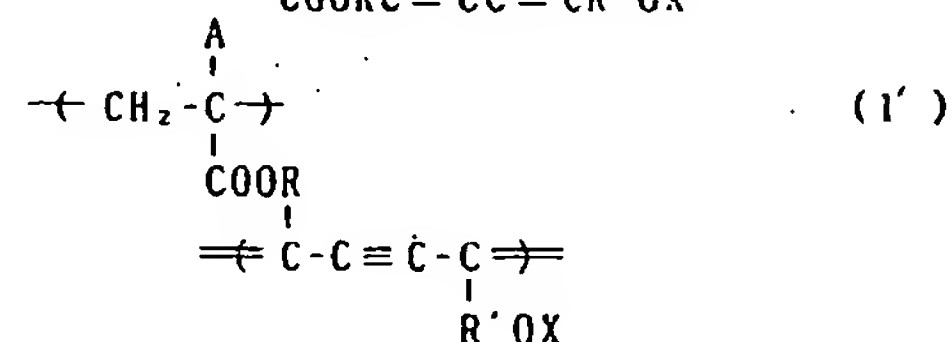
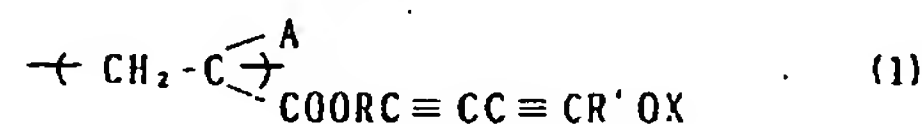
(ただし、Aは、水素又は、メチル基を示し、

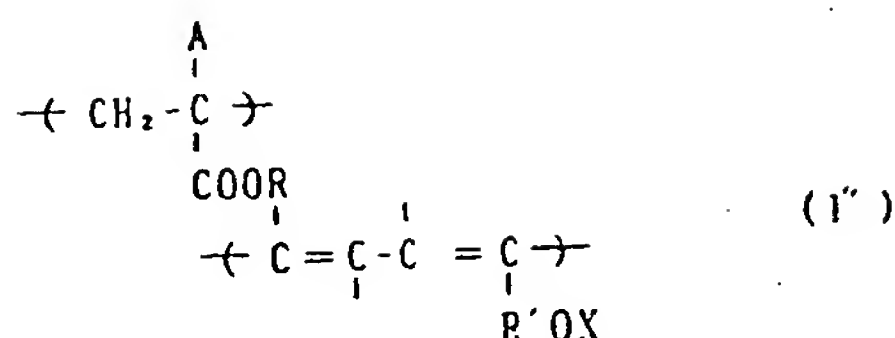
Xは、水素又は炭素数が1～6までの1価の炭化水素基を示し、R、R'は炭素数が1～6までの2価の炭化水素基を示す。)



(ただし、Aは、水素又は、メチル基を示し、Yは水素又は炭素数が1～6までの1価の炭化水素基を示す。)

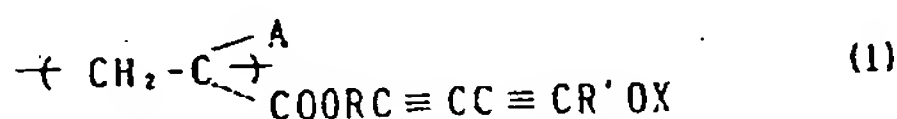
3. 下記構造式(1)で表わされる繰返し単位からなるジアセチレン含有ポリマーのジアセチレン基を反応せしめて得られる一般式(1')及び/又は(1'')で示される構造単位からなる架橋体。





(ただし、Aは水素、又はメチル基を示し、Xは水素又は炭素数が1～6までの1価の炭化水素基を示し、R、R'は炭素数が1～6までの2価の炭化水素基を示す。)

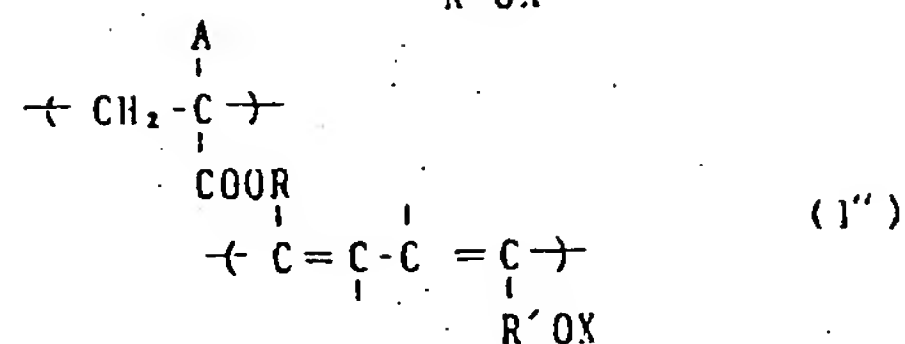
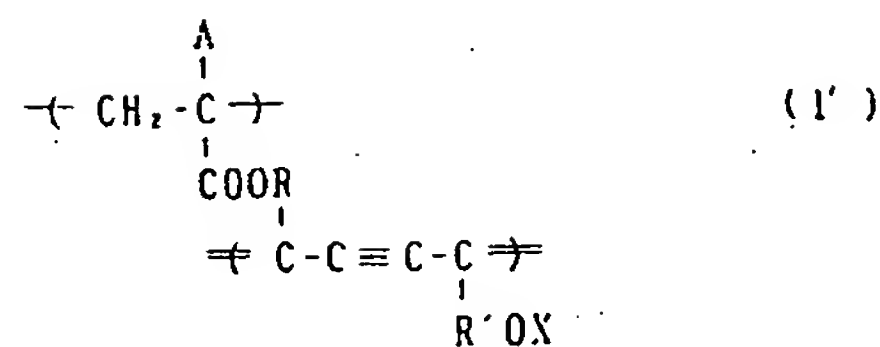
4. 下記構造式(1)で表わされる繰返し単位と下記構造式(2)で表わされる繰返し単位とからなり、且つそのモル比(2)/(1)が50/50以下であるジアセチレン含有ポリマーのジアセチレン基を反応せしめて得られる、構造式(2)で表わされる繰返し単位と、一般式(1')及び/又は(1'')で示される構造単位からなる架橋体。



〔従来の技術〕

線状高分子の配向による一軸方向への高弾性率化は、アルミニウムやスチールを凌ぐレベルに到達している。一方、熱硬化性樹脂に代表される等方性材料の高弾性率化は、ほとんど試みられていなかった。このような背景の中で、本発明者らはジアセチレン基と炭素-炭素不飽和結合を有する化合物を用いた高弾性率材料の開発を行ってきた(例えば、特開昭63-145337号公報、特開昭63-295612号公報)。

本発明者らによって開発されてきた高弾性率ジアセチレン系架橋体は、等方的に10GPa以上、架橋条件や分子構造の最適化により20GPa以上の弾性率を発現する。このような高弾性率化は架橋密度の増大によって達成されたが、架橋密度を高めることによって得られた架橋体は脆くなり、ある程度の強度が要求される用途によっては使用上問題となった。タフネスを上げるためには架橋密度を下げなければならないが、単に多官能ジアセチレン系モノマーの架橋基を減らすような試みは架



(ただし、Aは水素、又はメチル基を示し、X、Yは水素、又は炭素数が1～6までの1価の炭化水素基を示し、R、R'は炭素数が1～6までの2価の炭化水素基を示す。)

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はジアセチレン含有ポリマーに関するものであり、更に詳しくは架橋反応性に優れ、高タフネスの架橋体を与えるジアセチレン含有ポリマーとその架橋体に関するものである。

橋体の弾性率も低下させてしまう。弾性率を低下させずに高タフネスを有する架橋体を製造しようとする試みやそれを実現させうる概念は皆無であった。

〔発明が解決しようとする課題〕

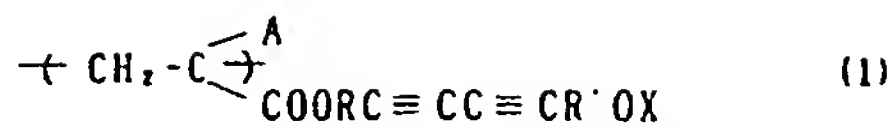
本発明は弾性率を低下させずに、高タフネスを有する架橋体を与えるジアセチレン含有ポリマー及びその架橋体を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

タフネスを向上させるには架橋点間の距離をできるだけ長くする必要がある。そこで、種々の架橋材料を合成した結果、ある種の線状ポリマーの側鎖にジアセチレン基を導入し、架橋させると高タフネス且つ高弾性率の架橋体が見いだされた。

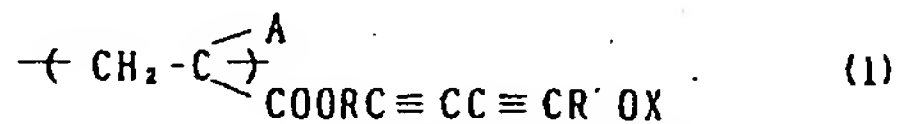
更に、連結基の種類や分子構造等の設計、架橋方法の最適化等を鋭意検討の結果、本発明に到達した。即ち、本発明は下記のとおりである。

1. 下記構造式(1)で表わされる繰返し単位からなるジアセチレン含有ポリマー。

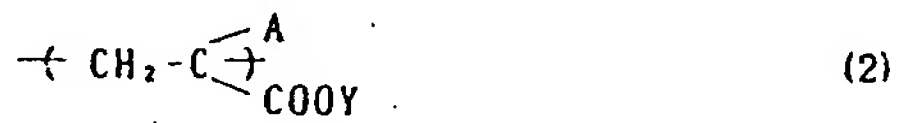


(ただし、Aは、水素又は、メチル基を示し、Xは、水素又は炭素数が1～6までの1価の炭化水素基を示し、R、R'は炭素数が1～6までの2価の炭化水素基を示す。)

2. 下記構造式(1)で表わされる繰返し単位と下記構造式(2)で表わされる繰返し単位とからなり、且つそのモル比(2)/(1)が50/50以下であるジアセチレン含有ポリマー。



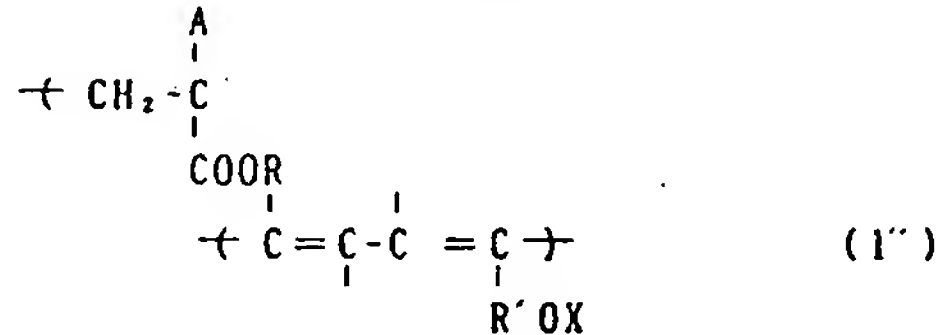
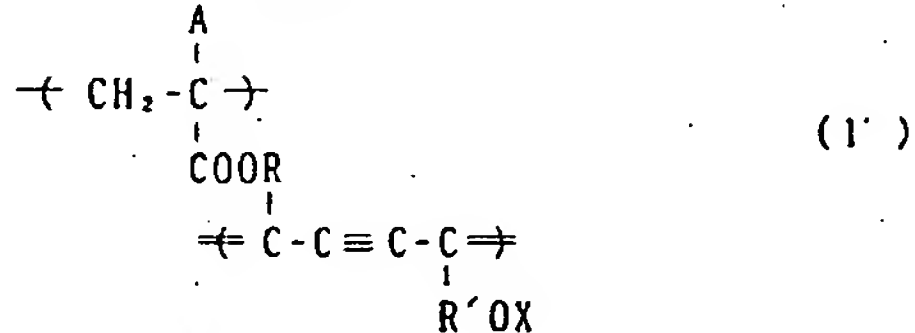
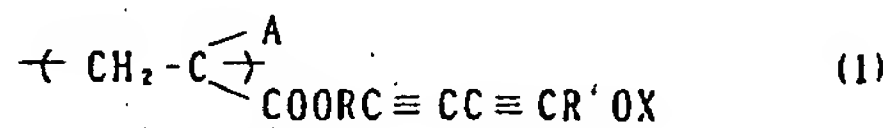
(ただし、Aは、水素又は、メチル基を示し、Xは、水素又は炭素数が1～6までの1価の炭化水素基を示し、R、R'は炭素数が1～6までの2価の炭化水素基を示す。)



(ただし、Aは水素又は、メチル基を示し、Yは

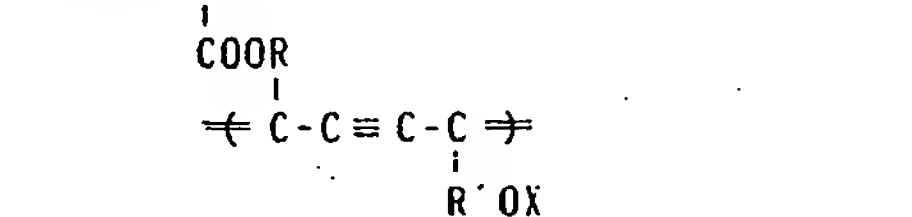
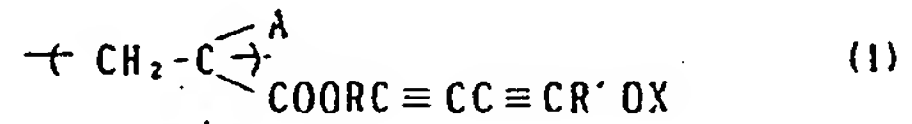
価の炭化水素基を示す。)

4. 下記構造式(1)で表わされる繰返し単位と下記構造式(2)で表わされる繰返し単位とからなり、且つそのモル比(2)/(1)が50/50以下であるジアセチレン含有ポリマーのジアセチレン基を反応せしめて得られる、構造式(2)で表わされる繰返し単位と、一般式(1')及び/又は(1'')で示される構造単位からなる架橋体。



水素又は炭素数が1～6までの1価の炭化水素基を示す。)

3. 下記構造式(1)で表わされる繰返し単位からなるジアセチレン含有ポリマーのジアセチレン基を反応せしめて得られる一般式(1')及び/又は(1'')で示される構造単位からなる架橋体。



(ただし、Aは、水素又は、メチル基を示し、Xは、水素又は炭素数が1～6までの1価の炭化水素基を示し、R、R'は炭素数が1～6までの2

(ただし、Aは水素、又はメチル基を示し、X、Yは水素、又は炭素数が1～6までの1価の炭化水素基を示し、R、R'は炭素数が1～6までの2価の炭化水素基を示す。)

本発明において、Aは水素原子あるいはメチル基を示す。X及びYは水素、炭素数が1～6の1価の炭化水素基を示し、その具体例としては、

$-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、

等が挙げられる。これらのXのなかで合成のしやすさ及び高弾性率化を達成しやすい点からは、水素と $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ が好ましい。これらのYのなかでは、合成のしやすさ及び高弾性率化を達成しやすい点からは、水素、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ が好ましい。

R、R'は炭素数が1から6までの2価の炭化水素基を示し、その具体例としては、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_6-$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_8-$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_{10}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{12}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ が挙げられる。これらのR、R'のうち、合成のしやすさ、及び架橋体

の弾性率の大きさから $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ が好ましい。

本発明のジアセチレン含有ポリマーの数平均分子量は2000～1000000である。数平均分子量が2000～300000程度の比較的低分子量のポリマーは架橋体の架橋密度を高めることができる点において好ましい。一方、数平均分子量が10000～1000000の範囲の高分子量のポリマーは得られた架橋体のタフネスが高くなる点において好ましい。架橋体の架橋密度の高さとタフネスの高さを兼ね備えるために、数平均分子量の範囲は10000～300000が特に好ましい。

本発明のジアセチレン含有ポリマーにおいて、構造式(2)の繰返し単位と構造式(1)の繰返し単位のモル比は0/100～50/50である。この構造式(2)の繰返し単位は架橋に関与しないためにできるだけその含有量を減らすことが好ましい。一般的には構造式(2)と(1)の比が50/50以下であれば、得られる架橋体の高弾性率化と高タフネス化が達成される。ジアセチレン基の導入が容易であり、しか

も架橋体の弾性率を最高度にするためには、0/100～30/70が好ましい。

本発明のジアセチレンポリマーの構造式(2)の具体例を示すならば以下のようなポリマーが挙げられる。

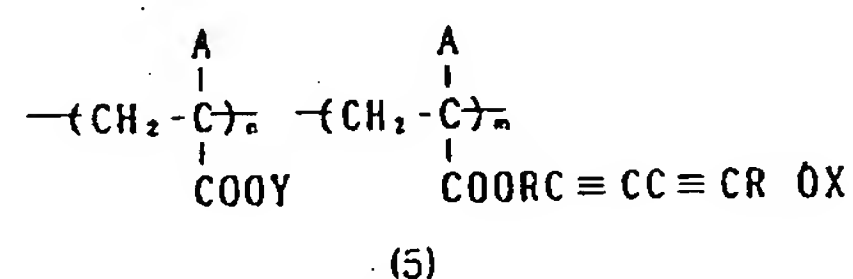
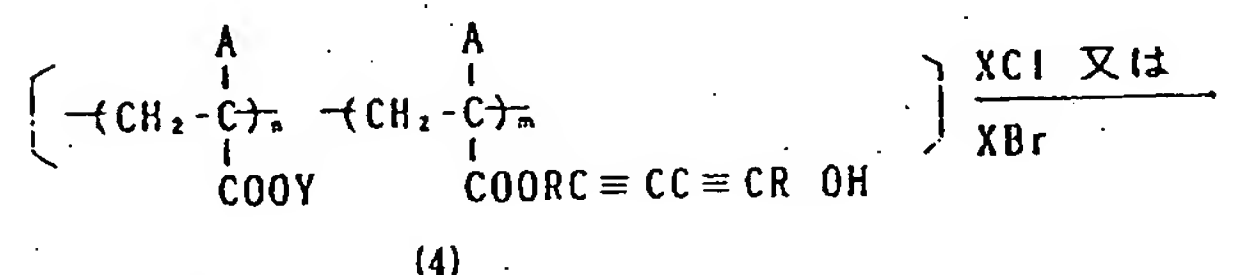
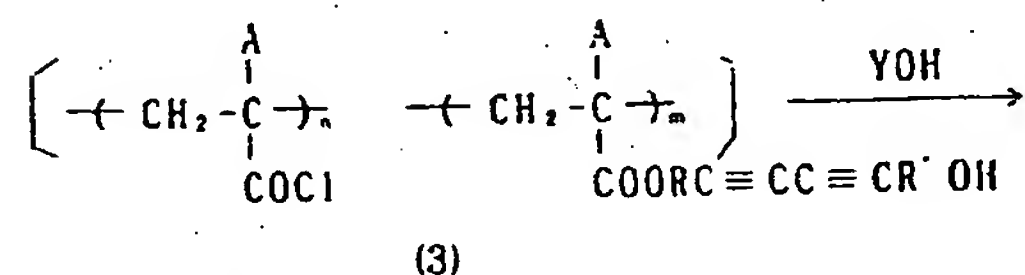
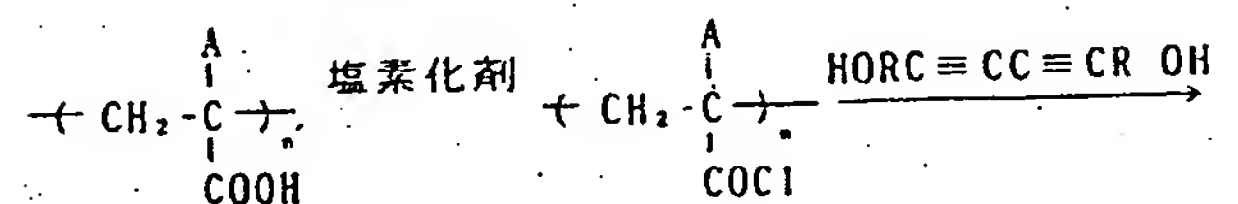
以下余白

B	$\text{---CH}_2\text{---CH---}$ 又は $\text{---CH}_2\text{---C---}$ B CH ₃
	$-\text{COOCH}_2\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$
	$-\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$
	$-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$
	$-\text{COOCH}_2\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$
	$-\text{COOCH}_2\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_3$
	$-\text{COOCH}_2\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$
	$-\text{COOCH}_2\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ CH ₃
	$-\text{COOCC}(\text{CH}_3)\equiv\text{CC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)\text{OH}$ H H
	$-\text{COOCH}(\text{CH}_3)\equiv\text{CC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)\text{OC}_2\text{H}_5$ CH ₃ CH ₃

本発明のジアセチレン含有ポリマーは一般的な有機合成法を適用することにより容易に合成でき

る。従って、特定の合成方法に限定されるものではない。

以下、その例を示す。



ポリアクリル酸クロリド又はポリメタクリル酸クロリドとジアセチレン系ジオール $\text{HORC}\equiv\text{CC}\equiv$

CR' OHとを反応させることにより対応するポリマー(3)が得られる。エステル基の導入量はジオールの仕込比や合成条件を変化させることにより容易に達成できる。こうして得られたポリマー(3)は、常法によるエステル化によってポリマー(4)に変換される。更に、ポリマー(4)は常法によるエーテル化によってポリマー(5)に変換される。尚、ポリマー(3)、(4)、(5)中に含まれる酸クロリド部分は、水などのプロトン源と反応させることにより対応するカルボン酸に変換できる。

ポリアクリル酸クロリド又はポリメタクリル酸クロリドは、ポリアクリル酸又はポリメタクリル酸を塩化チオニル、五塩化リン、三塩化リンなどの塩素化剤と反応させて合成できる。また、アクリル酸クロリド又はメタクリル酸クロリドをアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)や過酸化ベンゾイルなどのラジカル開始剤と反応させても容易に合成できる。

ポリマー(3)は、ポクアクリル酸クロリド又はポリメタクリル酸クロリドとジアセチレン系ジオー

ルHORC≡CC≡CR' OHとのショットテン・パウマン反応により合成できる。生成するポリマーに導入されるエステル基の割合は、ポリアクリル酸クロリド又はポリメタクリル酸クロリドとジアセチレン系ジオールの仕込比によって所望する導入量を達成することができる。すなわち、導入量を増やす場合にはジアセチレン系ジオールの量をより多くするだけで良い。一般的には、ポリアクリル酸クロリド又はポリメタクリル酸クロリドとジアセチレン系ジオールの仕込比は1/0.5～1/100である。このエステル化反応は、通常、有機溶媒中で行なわれる。有機溶媒としては、活性水素を持たない有機溶媒が好ましく、例えば、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルホルムアミド、アセトン、酢酸エチル、ピリジン、ジメチルアニリンなどが用いられる。これらの溶媒は場合によっては適当に混合されて用いてもよい。用いる溶媒量については、特に制限はないが、溶媒量が少な

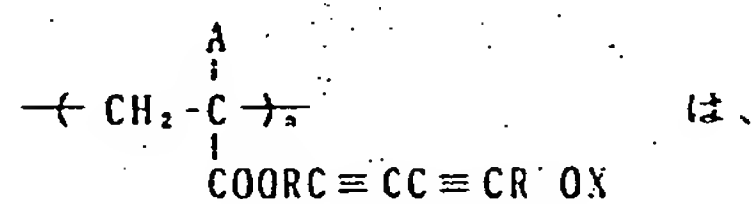
いと反応系はゲル化してしまう。一般的にはジアセチレン系ジオール1gに対して、溶媒は0.1gから100gであり、ゲル化を起こさせないようにするためには、1gから100gである。また、副生成物である塩酸を捕捉するために、必要に応じて水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミン、ピリジン、ジメチルアニリンなどの塩基を存在させても良い。

反応温度、反応時間については、特に制限はないが、反応温度は-10～150℃、反応時間は10分から2日が好ましい。

反応後、ポリマー(3)は貧溶媒に注いで単離できる。貧溶媒にメタノールやエタノールのようなアルコールや水を共存させることにより、未反応の酸クロリド部分はカルボン酸に変換される。

ポリマー(4)及び(5)への変換方法は、一般的なエステル化反応とエーテル化反応をそのまま適用できる。例えば、モリソン、ボイド著“有機化学(上)、(中)、(下)”東京化学同人、第3版に記載されている方法がそのまま適用できる。

構造式(1)のみから構成されるホモポリマー



$\text{CH}_2=\text{CCOORC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CR'OX}$ なる構造を有するモノマー(6)の二重結合部を重合させて得ることができる。溶液重合では、ジアセチレン基は重合反応に関与しない。従ってモノマー(6)に通常のラジカル重合又はアニオン重合法を適用すれば、容易に該ホモポリマーを得ることができる。

本発明のポリマーの架橋体はジアセチレン基が反応(架橋)して得られる不溶不融の架橋体である。ジアセチレン基を架橋させる方法としては、加熱重合による方法、光重合による方法、加圧による方法等が挙げられる。これらの方法は、すでに本発明者らによって開示されており、その方法をそのまま適用することができる(特開昭62-267249号公報等)。

架橋体の分子構造は、赤外吸収スペクトル、NMR

スペクトル、ラマンスペクトル、MSスペクトルなどに代表される一般的な分析手段を駆使することにより決定できる。架橋反応においては、ジアセチレン基は、ジアセチレン基がトポケミカル反応する場合とランダム架橋する場合の2つの様式があり、生成する架橋体の構造はおのおの構造式(1')と(1'')に対応する。得られる架橋体の物性、例えば、強度、弾性率などの力学物性に関しては、いずれの様式をとっていても問題はないが、架橋体のサーモクロミズム特性や非線型光学特性を期待する場合には構造式(1')が多く含まれる架橋体の方が好ましい。また、架橋体中のジアセチレン基を定量的に反応させることは極めて難しい。そこで、架橋体には未反応のジアセチレン基が残存していてもよい。しかし、未反応のジアセチレン基は架橋体の耐候性を低下させるので、未反応のジアセチレン基の量はもともと導入したジアセチレン基に対して30%以下、できれば10%以下であることが好ましい。

本発明の架橋体は、その高い架橋密度によって

高度の弾性率を発現する。例えば、熱硬化性樹脂の代表であるエポキシ樹脂の弾性率は2～3 GPa程度であるが、本発明の架橋体は、3 GPa以上、更に架橋条件や分子構造を最適化することにより6 GPa以上の弾性率を発現することも可能である。

〔実施例〕

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、言うまでもなく、実施例のみに本発明が限定されるものではない。

カルボン酸量は、水酸化ナトリウムによる滴定によって求めた。



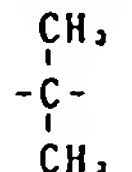
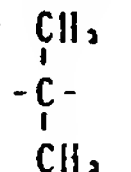
数平均分子量 M_n は、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィーを用いて測定し、標準ポリスチレン換算分子量として求めた。

実施例 1

ポリアクリル酸(数平均分子量15000)1.25gを塩化チオニル20mlに溶解し、70℃で8時間加熱した。反応後、過剰の塩化チオニルを減圧留去した。得られたポリアクリル酸クロリドを無水ジオキサン70mlに溶解し、この溶液にジアセチレン系ジオ

ールHORC≡CC≡CR' OHを加え、70℃で24時間反応させた。反応後、大量の純水に反応物を注ぎ、析出した白色ポリマーを遠心分離によって単離した。生成したポリマーの収量、分析値、カルボン酸量を第1表に示す。また、数平均分子量が2000、100000、500000、1000000のポリアクリル酸又は、ポリメタクリル酸を用いて同様の検討を行なったが、生成したポリマー組成は実質上変化していなかった。このことから、分子量の大きさは高分子反応の反応性にほとんど影響を及ぼさないことが判明した。

第 1 表

No.	$\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2-\text{CH})\text{---} \\ \\ \text{COOH} \end{array} \quad \text{---}(\text{CH}_2-\text{CH})\text{---} \\ \\ \text{COORC} \equiv \text{CC} \equiv \text{CR}' \text{ OH}$						
	R	R'	ポリアクリル酸クロリドに対するモル数	n	Mn	収量 (g)	IRスペクトルの特性吸収 (cm ⁻¹)
1	-CH ₂ -	-CH ₂ -	10.0	< 0.05	13800	1.68	3400, 2943, 2155, 1737, 1155
2	-CH ₂ -	-CH ₂ -	3.5	0.3	14000	1.38	3400, 2943, 2155, 1737, 1155
3	-CH ₂ -	-CH ₂ -	0.5	0.5	13600	1.24	3400, 2943, 2155, 1737, 1155
4			1.0	0.2	14600	1.78	3400, 3042, 2943, 2155, 1724, 1155
5	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ -	1.0	0.4	13600	1.51	3400, 2952, 2152, 1732, 1155
6	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ -	3.5	0.25	13600	1.46	3400, 2952, 2152, 1732, 1155
7			1.0	0.15	14700	1.62	3400, 2942, 2924, 2156, 1737, 1155
8	-C ₆ H ₅ -	-C ₆ H ₅ -	3.5	0.20	13300	1.48	3400, 2987, 2942, 2155, 1737, 1155
9	-C ₆ H ₅ -	-C ₆ H ₅ -	1.0	0.45	13800	1.68	3400, 2987, 2924, 2155, 1737, 1155
10	-C ₆ H ₁₃ -	-C ₆ H ₁₃ -	1.0	0.38	14600	1.54	3400, 2987, 2942, 2932, 2155, 1732


実施例 2

実施例 1 の第 1 表の No. 2 のポリマー合成において、大量の水に投入する前にメタノール、エタノール、ペンタノール、ヘキサノール、フェノールを 50ml 加えて、60℃にて更に 1 時間加熱した。その後、大量の純水に反応物を注ぎ、析出した白色ポリマーを遠心分離によって単離した。その結果を第 2 表に示す。得られたポリマーの構造は、赤外吸収スペクトルと NMR スペクトルによって確認した。



実施例 3

実施例 2 で得られたポリマー 1.00g を 0.05N の水酸化ナトリウムで中和した後単離し、十分に乾燥させた。乾燥後、乾燥ジオキサンにこの中和したポリマーを分散させ、0.8g の水素化ナトリウムを加えた後、60℃にて 3 時間、反応させた。更に、クロル化アルキル 20ml を一気に加えて、60℃にて 3 時間反応させた。反応後、大量の水-メタノールの混合溶媒に反応物を投入し、ポリマーを十分洗浄後、乾燥させた。その結果を第 3 表に示す。

第 2 表

No.	$\begin{array}{c} \text{---} \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} \right)_n \text{---} \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOY}}{\text{CH}} \right)_m \text{---} \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOCH}_2\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}}{\text{CH}} \right)_l \text{---} \end{array}$						
	Y	n	m	l	Mn	収量 (g)	IRスペクトルの特性吸収 (cm ⁻¹)
1	CH ₃	0.1	0.2	0.7	14000	1.42	3460, 2943, 2924, 2155 1737, 1155
2	C ₂ H ₅	0.2	0.1	0.7	13800	1.38	3400, 2943, 2924, 2155 1737, 1155
3	C ₆ H ₁₁	0.15	0.15	0.7	13100	1.39	3400, 2987, 2943, 2155 1737, 1155
4	C ₆ H ₁₃	0.15	0.15	0.7	12800	1.36	3400, 2987, 2943, 2155 1737, 1155
5		0.25	0.05	0.7	12600	1.38	3400, 3051, 2943, 2155 1737, 1620, 1155

第 3 表

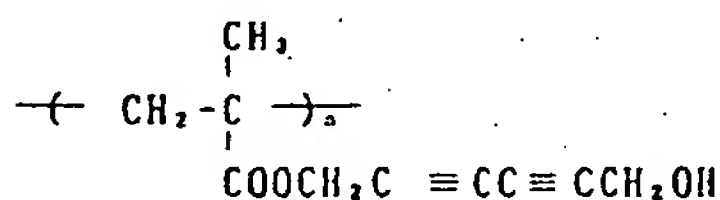
No.	$\begin{array}{c} \text{---} \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} \right)_n \text{---} \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOY}}{\text{CH}} \right)_m \text{---} \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOCH}_2\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCH}_2\text{OR}}{\text{CH}} \right)_l \text{---} \end{array}$							
	Y	R	n	m	l	収量 (g)	Mn	IRスペクトルの特性吸収 (cm ⁻¹)
1	CH ₃	CH ₃	0.1	0.2	0.7	1.48	14000	2943, 2155, 1737, 1142
2		C ₂ H ₅	0.1	0.2	0.7	1.40	14000	2952, 2943, 1737, 1142
3		C ₆ H ₁₁	0.1	0.2	0.7	1.45	14000	2987, 2943, 1737, 1142
4	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	0.2	0.1	0.7	1.48	13600	2943, 2155, 1737, 1142
5		C ₄ H ₉	0.2	0.1	0.7	1.46	13800	2952, 2943, 1737, 1142
6		C ₆ H ₁₁	0.2	0.1	0.7	1.44	13800	2987, 2943, 1737, 1142
7		C ₂ H ₅	0.25	0.05	0.7	1.48	12500	3048, 2155, 1737, 1628 1120
8			0.25	0.05	0.7	1.52	12400	3052, 2155, 1737, 1628 1120

得られたポリマーの構造は、赤外吸収スペクトルとNMR スペクトルによって確認した。

実施例 4

2,4-ヘキサジイン-1,6-ジオール0.1 モルとメタクリル酸クロリド0.05モルをテトラヒドロフラン-トリエチルアミン(1:1)の混合溶媒50ml中、60℃にて3時間反応した。反応後、析出した塩を除き、溶媒を留去した後、シリカゲルカラム処理した。得られたハーフエステル $\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOCH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ を得た。

$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{COOCH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ をAIBNを重合開始剤として重合した。(50℃、8時間、封管中)。反応後、大量のメタノールに反応物を注ぎ、

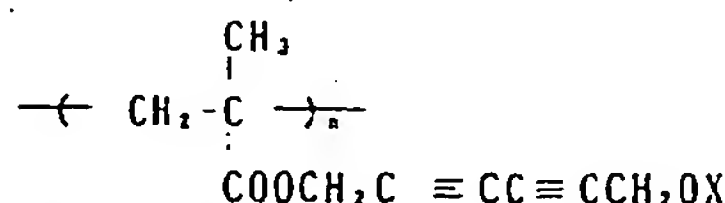


を68%の収率で得た。

IR (cm⁻¹) : 3450, 2956, 2155, 1737

数平均分子量を調べたところ、標準ポリスチレン換算で23800であった。得られたポリマーを実

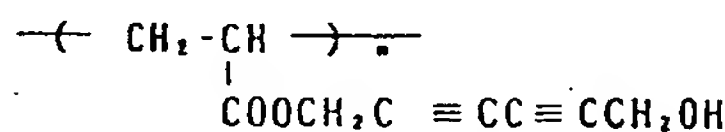
施例3で示した方法と同じ方法でエーテル化した。クロル化アルキルとしては、メチルクロリド、エチルクロリド、ブチルクロリド、ヘキシルクロリドを用いたがいずれの場合もほぼ定量的に対応するポリマー



を得た。得られたポリマーの、赤外吸収スペクトルでは、3450cm⁻¹の水酸基の吸収が消失していた。このことから充分にエーテル化が進行していることが確認できた。

実施例 5

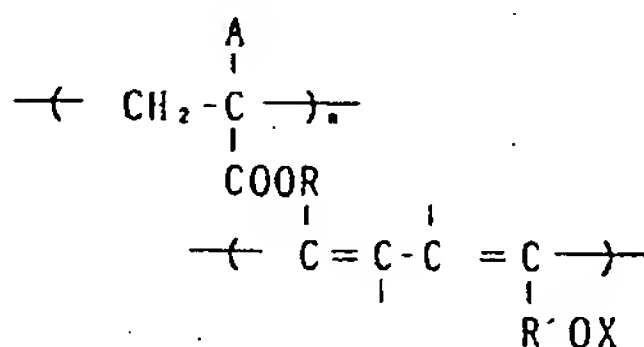
メタクリル酸クロリドの代わりに、アクリル酸クロリドを用いた以外は実施例4を繰返した。全く同様に、対応するポリマーを得ることができた。



IR (cm⁻¹) : 3400, 2943, 2155, 1737, 1155

実施例 6

実施例1で得られたポリマーを直径20mmの金型に入れ、10atmで150℃にて、1時間圧縮した。得られたサンプルはいずれも光沢のある黒色を呈した。このサンプルはいずれも通常の有機溶媒には不溶であった。また、その固体NMR スペクトルを測定すると、架橋前に見られた80ppm付近のジアセチレン基に基づく吸収が消失し、その代りに新たに120ppm付近に二重結合に基づく吸収が観測された。また、同様な結果は、ラマンスペクトルにも観測され、ジアセチレン基が架橋して、新たに二重結合が生成したことがわかった。以上の結果から、これらの架橋体の構造は、



であることが判明した。

同様な結果は、実施例2及び実施例3で得られ

たポリマーについても認められた。

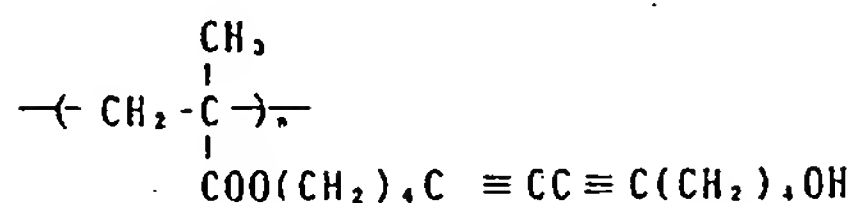
得られた架橋体を棒状に切出しその曲げ試験を行なった。いずれの試験片についても直線状のS-Sカーブを示し、3.8~6.6GPa以上の弾性率と100MPa以上の強度を有していた。比較のために、同じ条件で5,7-ドデカジイン-1,12-ジオールジアクリレート及び5,7-ドデカジイン-1,12-ジオールジメタクリレートを硬化させて得られた硬化物の物性を測定したところ、弾性率は各々7.8GPaと7.0GPaであったが、その強度は80MPa程度であった。

この結果は、本発明の架橋体がタフネスに優れていることを示すものである。

実施例 7

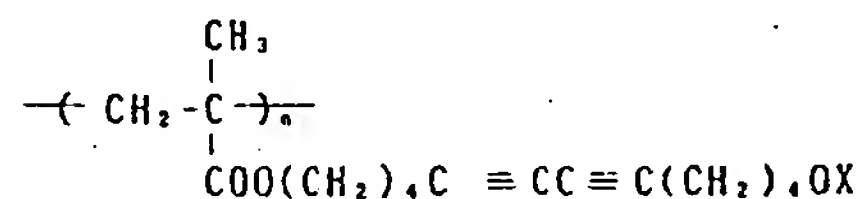
5,7-ドデカジイン-1,12-ジオール0.1モルとメタクリル酸クロリド0.05モルをテトラヒドロフラン-トリエチルアミン(1:1)の混合溶媒50ml中、60℃にて3時間反応した。反応後、析出した塩を除き、溶媒を留去した後、シリカゲルカラム処理した。得られたハーフエステル $\text{CH}_2=\text{C}(\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_2)_4\text{OH})$ をAIBNを重合開始剤と

して重合した(50℃、8時間、封管中)。反応後、大量のメタノールに反応物を注ぎ、



を58%の収率で得た。IR (cm⁻¹) : 3421, 2155, 1737

数平均分子量を調べたところ、標準ポリスチレン換算で15400であった。得られたポリマーを実施例3で示した方法と同じ方法でエーテル化した。クロル化アルキルとしては、メチルクロリド、エチルクロリド、ブチルクロリド、ヘキシルクロリドを用いたがいずれの場合もほぼ定量的に対応するポリマー



を得た。得られたポリマーの構造の、赤外吸収スペクトルでは、3421cm⁻¹の水酸基の吸収が消失し

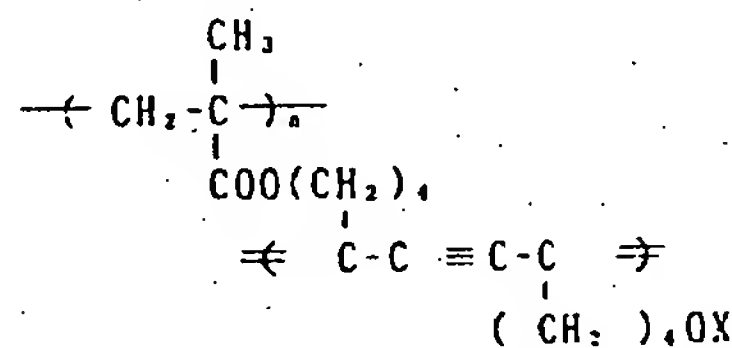
レン基の高い反応性により、極めて強固な架橋体を与える。しかも、得られた架橋体は、高いクフネスも兼ね備えている。従って、本発明ジアセチレン系のポリマーは、等方的な高強度、高弾性率材料として使用される。

特許出願人 旭化成工業株式会社

代理人 渡辺 一 雄

ていた。このことから、エーテル化が充分に進行したことが確認できた。

こうして得られたポリマーを30MRad、γ線照射した。得られた架橋体は青色を呈し、実質通常の有機溶媒には不溶不融であった。得られた架橋体のラマンスペクトルと固体NMRスペクトルを測定すると、ジアセチレン基がエンーイン構造に変換されていることがわかった。



NMR(ppm) : 124 (C=C), 80 (C≡C)

ラマンシフト (cm⁻¹) : 2100 (C≡C), 1540 (C≡C)

このように、分子構造をうまく選択することによって、側鎖にジアセチレン基をトポケミカルに反応させることが可能である。

〔発明の効果〕

本発明のジアセチレン含有ポリマーはジアセチ